

Substituent Effects of Organosilicon Groups on Some Cycloaddition and Free-Radical Reactions (若干の付加環化及びフリーラジカル反応における 有機ケイ素基の置換基効果)

著者	久新 莊一郎
号	1013
発行年	1987
URL	http://hdl.handle.net/10097/24864

カル 2, 7 を発生させ, captodative 効果に基づく安定化の程度を ESR によって定量的に考察した (表 I)。2 の ESR は顕著な温度変化を示した。2 個の β -H 分裂定数は低温では非等価であるが, 高温では等価となる。中間の温度では選択的な線の広幅化が見られた。



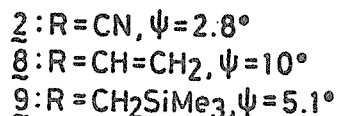
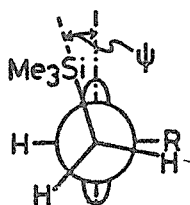
表 I. ラジカル $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\dot{\text{C}}\text{RCN}$ の超微細分裂定数 (hfs)

ラジカル	R	温度/°C	$a(\alpha)/\text{G}$	$a(\beta)/\text{G}$	$a(\text{N})/\text{G}$
<u>2</u>	H	-134	19.0	12.7, 16.8	3.3
		30	19.0	15.6	3.3
<u>7</u>	Me	-91	19.6 ^a	13.6	3.2

a) メチル (R) プロトンの hfs.

ラジカル 2 のコンホメーション

β -H hfs に関する単純 $\cos^2 \theta$ 則及び α -H hfs に関する McConnell により Si-C 結合とラジカル軌道の二面角 ψ を計算し, ラジカル 2 について $\psi = 2.8^\circ$ の値を得た。この値はラジカル 8, 9 の値に比べて小さく, 2 において $\sigma-\pi$ 共役が最も有効に起こっていることを示している。



ラジカル 7 のスピン密度

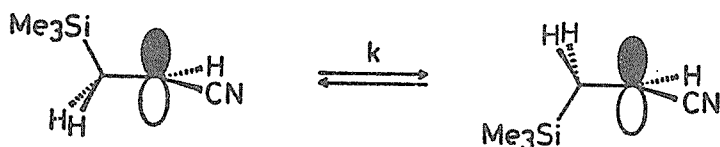
ラジカル 7 のスピン密度 ρ に対するトリメチルシリルメチル基とシアノ基の置換基効果の加成性を Fischer の取り扱いによって検討した (表 II)。12 では実測値と加成性に基づく計算値がほぼ一致するのに対して, ラジカル 7 では実測値は小さくなっており, スピンの非局在化における captodative 効果を示している。

表 II. ラジカル $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{RR}'$ のラジカル中心のスピン密度 (ρ)

Radical	R	R'	T /°C	$a(\text{CH}_3)/\text{G}$	$\rho_{\text{obs.}}$	$\Delta(\text{R})$	$\rho_{\text{calcd.}}$
<u>10</u>	CH_2SiMe_3	H	-60	24.3	0.829	0.098	—
<u>11</u>	CN	H	25	23.5	0.787	0.144	—
<u>12</u>	CH_2SiMe_3	CH_2SiMe_3	-81	21.85	0.746	—	0.748
<u>7</u>	CH_2SiMe_3	CN	-91	19.6	0.669	—	0.710

ラジカル 2 の回転障壁

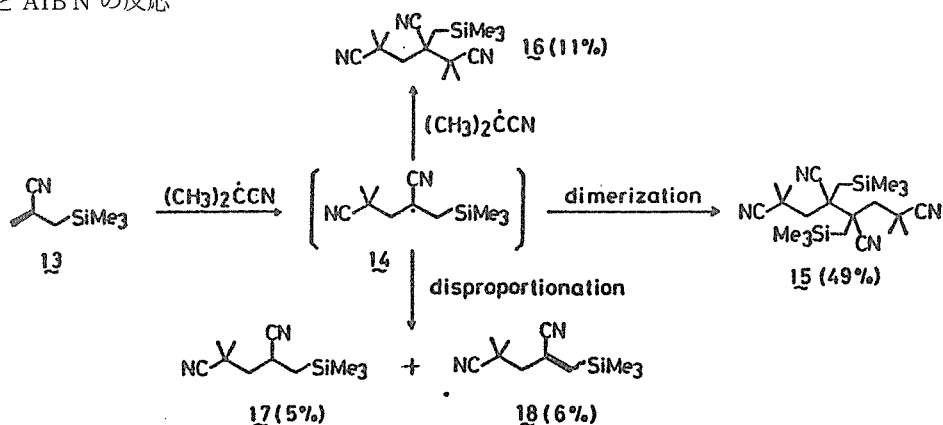
ラジカル 2 の相互変換の速度定数 k を実測スペクトルのコンピューターシミュレーションから求め、Arrhenius プロットにより $E_a = 3.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ の値を得た。これは通常の $\sigma - \pi$ 共役の回転障壁の値 $3.0 \sim 3.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ より大きくなっている。



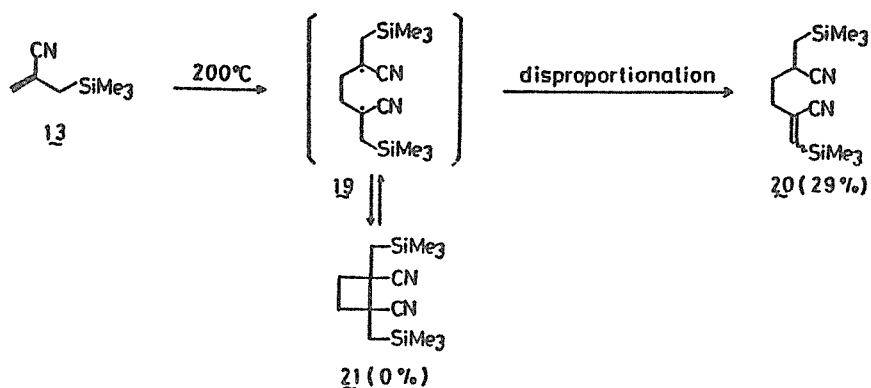
1-3 別の $\sigma - \pi$ captodative 系としての 2-シアノアリルトリメチルシランの反応

次に 2-シアノアリルトリメチルシラン (13) を合成し若干の反応を検討した。

13 と AIBN の反応



13 の熱 2 量化反応



いずれの反応も中間体ラジカル 14, 19 が captodative 効果で大きく安定化されているとして理解される。

第 2 章 2 位に 14 族元素が置換した 1,3-ジエンの合成と Diels-Alder 反応

2 位に 14 族元素が置換した 1,3-ブタジエンの簡便な合成法を見出した。すなわちクロロブ

レンから調製される Grignard 試薬 (22) と種々のクロロシラン, クロロゲルマン, クロロスタナンの反応では 1, 3-ブタジエン誘導体 23 が選択的によい収率で生成した (表 III)。特にトリメチルクロロシラン, トリメチルクロロゲルマン, トリメチルクロロスタナンとの反応では, 1, 2-ブタジエン誘導体 24 は全く生成しなかった (番号 1, 7, 8)。



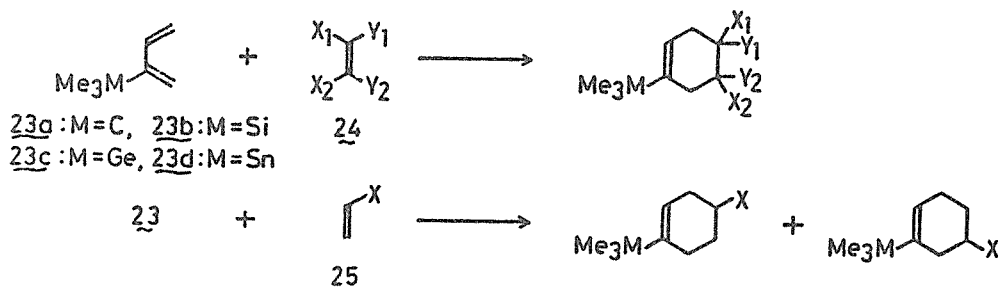
表 III. 塩化ブタジエニルマグネシウムと 14 族元素ハロゲン化物の反応

Entry	R ₃ MCl	%Yield(23+24) ^a	23 : 24 ^b
1	Me ₃ SiCl	85	100 : 0
2	Me ₃ SiSiMe ₂ Cl	86	86 : 14
3	Me ₂ (t-Bu)SiCl	no reaction	
4	Me ₂ PhSiCl	64	92 : 8
5 ^c	Me ₂ SiCl ₂	49	100 : 0
6 ^c	MeSiCl ₃	40	>98 : <2 [*]
7	Me ₃ GeCl	84	100 : 0
8	Me ₃ SnCl	78	100 : 0

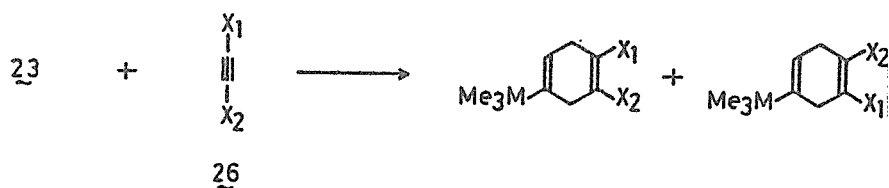
a) Isolated yield. b) Determined by GLC. c) A reaction with one equivalent of 2. Isolated after treatment with MeMgBr.

次に 2-置換-1, 3-ブタジエン (23a~d) の Diels-Alder 反応を検討した (図 I)。対称な求ジエン体として無水マレイン酸 (24e), テトラシアノエチレン (24f), フマル酸ジメチル (24g), マレイン酸ジメチル (24h), アセチレンジカルボン酸ジメチル (26n), p-ベンゾキノン (24i), 1, 4-ナフトキノン (24j) を用いたが, いずれも温和な条件下で高収率で付加環化物を生成した。またアクロレイン (25k), メチルビニルケトン (25l), アクリル酸エチル (25m), プロピオール酸メチル (26o) のような非対称な求ジエン体を用いた場合は p-異性体が優先的に生成し, その選択性はルイス酸触媒を添加することによって一層顕著になった。

図 I

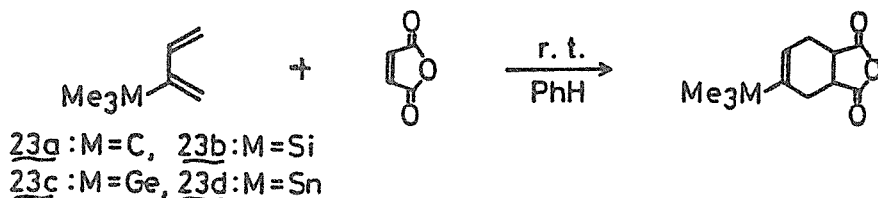


e, $\text{X}_1 = \text{X}_2 = \text{H}$, $\text{Y}_1 = \text{Y}_2 = (\text{CO})_2\text{O}$; f, $\text{X}_1 = \text{X}_2 = \text{Y}_1 = \text{Y}_2 = \text{CN}$;
g, $\text{X}_1 = \text{Y}_2 = \text{H}$, $\text{X}_2 = \text{Y}_1 = \text{CO}_2\text{Me}$; h, $\text{X}_1 = \text{X}_2 = \text{H}$, $\text{Y}_1 = \text{Y}_2 = \text{CO}_2\text{Me}$;
i, $\text{X}_1 = \text{X}_2 = \text{H}$, $\text{Y}_1 = \text{Y}_2 = \text{COCH}=\text{CHCO}$; j, $\text{X}_1 = \text{X}_2 = \text{H}$,
 $\text{Y}_1 = \text{Y}_2 = \text{COC}_6\text{H}_4\text{CO}$; k, $\text{X} = \text{CHO}$; l, $\text{X} = \text{COMe}$; m, $\text{X} = \text{CO}_2\text{Et}$

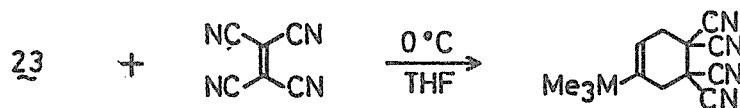


n, $\text{X}_1 = \text{X}_2 = \text{CO}_2\text{Me}$; o, $\text{X}_1 = \text{CO}_2\text{Me}$, $\text{X}_2 = \text{H}$

次にこの Diels-Alder 反応の反応速度に及ぼすジェン上の置換基の効果を検討した。4 種の 1,3-ブタジエン ($\underline{23a} \sim \underline{d}$) の反応性を無水マレイン酸及びテトラシアノエチレンを求ジェン体として競争反応によって求めたところ、速度定数の比は次の様になった。



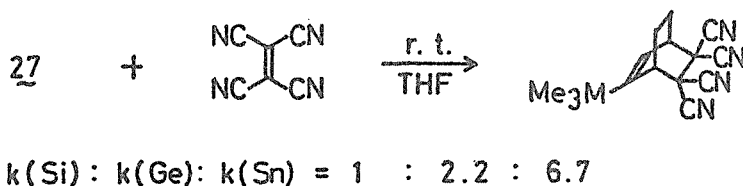
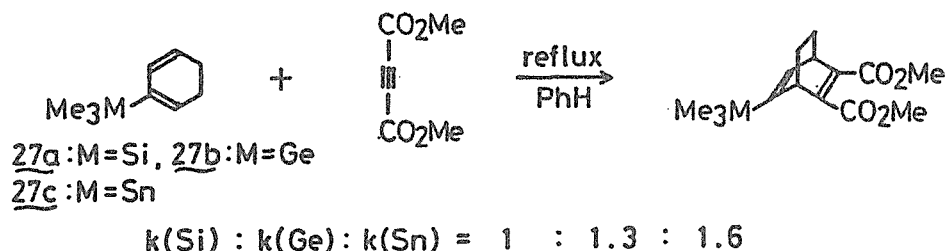
$k(\text{C}) : k(\text{Si}) : k(\text{Ge}) : k(\text{Sn}) = 3.3 : 3.1 : 1.7 : 1$



$k(\text{C}) : k(\text{Si}) : k(\text{Ge}) : k(\text{Sn}) = 7.9 : 2.0 : 1.7 : 1$

一般に Diels-Alder 反応の速度は主としてジェンの HOMO-求ジェン体の LUMO の相互作用の有効性によって決まると考えられている。ジェン $\underline{23}$ における HOMO のエネルギー単位は $\text{C} < \text{Si} < \text{Ge} < \text{Sn}$ の順に高いと推定されるので、この結果は予想と反するものである。この

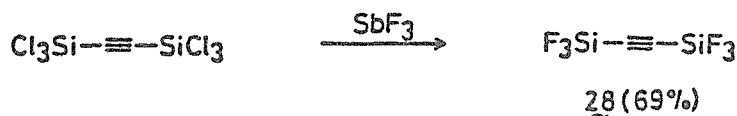
理由の1つにジエン 23 のコンホメーションが $\text{Sn} < \text{Ge} < \text{Si} < \text{C}$ の順で *s-cis* 配置が優先しているとするものがある。そこでこの効果を除くため、コンホメーションが *s-cis* に固定された 1,3-シクロヘキサジエン誘導体 27a ~ 27c を合成し、アセチレンジカルボン酸ジメチル及びテトラシアノエチレンを求ジエン体として競争反応を行ない反応速度を比較した。その結果、鎖状ジエン 23a ~ 23d の場合とは逆の順序となった。



これはジエンの HOMO-求ジエン体の LUMO の相互作用から予想される順序と一致する。従って環状の 2-置換-1,3-シクロヘキサジエンの Diels-Alder 反応の反応性はフロンティア軌道によって支配され、鎖状の 2-置換-1,3-ブタジエンの反応性はフロンティア軌道とコンホメーションの兼ね合いで決まり、ここではコンホメーションの効果が優先していることがわかった。









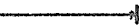



第3章 ビス(トリフルオロシリル)アセチレンの合成と反応

通常、シリル基はトリメチルシリル基として使われるため電子供与性を示すが、トリフルオロシリル基はフッ素の電気陰性度が大きいので電子吸引基として働くことが期待される。本章では次のようにしてビス(トリフルオロシリル)アセチレン(28)を合成し、Diels-Alder 反応の求ジエン体としての反応性等を検討した。



28 はシクロペンタジエン、2-トリメチルシリル-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエンと反応して容易に付加環化物を生成するが、フラン、アントラセン等比較的反応性に乏しいジエンとは反応しなかった。この反応性の限界はトリフルオロシリル基の置換基数 σ_p が比較的小さいことから説明される(表 IV)。

表 IV. 2 置換アセチレンの Diels-Alder 反応における反応性の限界

R—≡—R	σ_p of R	ジェンの反応性	
		 >  >  >  .  >  > 	
Me ₃ Si—≡—SiMe ₃	-0.07		
F ₃ Si—≡—SiF ₃	0.30		
MeO ₂ C—≡—CO ₂ Me	0.45		
F ₃ C—≡—CF ₃	0.54		
NC—≡—CN	0.66		

論文審査の結果の要旨

久新莊一郎提出の論文は英文で3章からなっている。第1章ではラジカル反応における新しい概念であるキャプトーデイティブ (captodative) 効果について述べこの効果が有機ケイ素化合物に於て特に高い共役効果を有する化合物に於て実現できるかの問題提起を行っている。そしてトリメチルシリルメチル基とシアノ基を両方有する系が可能性ありとして検討された。実際、反応生成物や反応の相対速度の検討から、検討された化合物が、中程度のキャプトーデイティブ効果を示すことが解った。これは有機ケイ素化合物のみならず、有機金属化合物に於てキャプトーデイティブ効果の存在を最初に示したもので、反応論的にまた合成化学的に意義は大きい。

第2章ではケイ素、スズ、ゲルマニウムなど14属の置換基を有するジエンを多数合成し、Diels-Alder 反応の相対反応性を詳細に検討している。反応性が、単純に最高被占軌道の準位によって規制されるのではなく、立体障害による平衡のずれが重要であると言う興味ある結論を得ている。

第3章ではトリフルオロシリル基を有するアセチレン誘導体を合成し、数種のジエンと Diels-Alder 反応を行った。その結果、ビス (トリフルオロシリル) アセチレンは適当なジェノフィルであることが解った。

以上久新莊一郎の研究は有機ケイ素化合物のラジカル反応の研究分野のみならず、広く有機化学に重要な寄与をしたとすることができる。これは本人が自立して研究活動を行うに必要な、高度の研究能力と学識を有することを示している。よって久新莊一郎提出の論文は、理学博士の学位論文として合格と認める。